

13.11.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

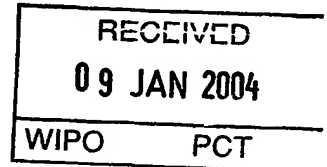
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月16日

出願番号
Application Number: 特願2003-111270
[ST. 10/C]: [JP2003-111270]

出願人
Applicant(s): 帝人化成株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

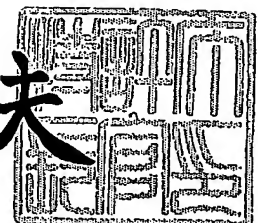
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P36874
【提出日】 平成15年 4月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D183/00
C09D133/00
C08L 69/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社
社内

【氏名】 徳田 俊正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社
社内

【氏名】 池田 幸紀

【特許出願人】

【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 206048

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203229

【プルーフの要否】 要

THIS PAGE BLANK (USPTO)

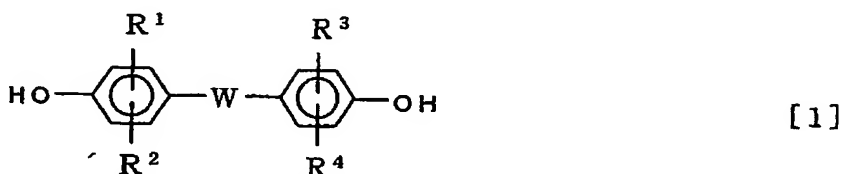
【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性、耐光性光学部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 全芳香族ジヒドロキシ成分の 5～95 モル%が 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95～5 モル%が下記一般式 [1]

【化 1】



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1～20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO 又は COO 基である。]

で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体を主成分とする基体の表面に紫外線吸収剤を含むポリマー層を積層した耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 2】 紫外線吸収剤を含むポリマー層の厚みが 1.0 μm ～50 μm である請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 3】 紫外線吸収剤を含むポリマー層中の紫外線吸収剤の含有量が該ポリマー 100 部に対して 0.5～40 部である請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 4】 紫外線吸収剤を含むポリマー層を紫外線吸収剤の溶液を表面含浸または表面コーティングすることにより積層することを特徴とする請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 5】 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系及び／又はベンゾフェノン系及び／又はトリアジン系及び／又はベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤である請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 6】 前記 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンは、その 10 g をエタノール 50 ml に溶解した溶液を光路長 30 mm で測定した b 値が 6.0 以下である請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 7】 一般式 [1] で表される化合物が、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン及び/又は α , α' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼンである請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 8】 光学部品がフィルムである請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 9】 光学部品が自動車ランプ部品である請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 10】 光学部品が照明グローブカバーである請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【請求項 11】 光学部品がレンズである請求項 1 記載の耐熱性、耐光性光学部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐光性光学部品に関する。さらに詳しくは太陽光線または照明光線に直接曝されるフィルム、シート、ランプレンズ、光学レンズ、照明グローブカバー等の用途に適した耐候性、耐光線劣化性の改善された耐熱性ポリカーボネート樹脂を主成分とする光学部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ビスフェノール A にカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。特に透明性に優れることから光学材料としての用途も多く、自動車ランプレンズ、照明グローブ、各種光学レンズ、クレーシング用途等に使用されている。また、近

年液晶ディスプレイの液晶基板用フィルムや位相差フィルム用途にも使用されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、ポリカーボネート樹脂は紫外線を吸収して部分的に転位、分解を生じ、黄変するため屋外用途や光源が直接当たる用途には紫外線吸収剤を添加してこれを防止する方法は従来から行われてきた（例えば特許文献 1 ～ 4 参照）。

【0 0 0 4】

また、特別な紫外線吸収剤の溶液を特別なポリカーボネートに含浸させる方法が提案されているが、この方法では浸透量が不十分で黄色度の改善が十分でない場合がある（例えば特許文献 5 参照）。

【0 0 0 5】

また通常のビスフェノール A からのポリカーボネート樹脂より得られる光学部品では、殊に熱源に近い位置で用いられる光学部品や液晶ディスプレイに用いるフィルムでは配向膜形成プロセスや電極形成プロセス等で 1 8 0 ℃以上の高温処理を必要とするため、その耐熱性が不足するという問題がある。

【0 0 0 6】

ポリカーボネート樹脂の耐熱性を向上するためには、一般的に嵩高い動きにくい構造を有するビスフェノール類を用いる方法があり、種々のポリカーボネートが提案されている。中でも、特定のフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が提案されている（例えば特許文献 6， 7 参照）。しかしながら、これらの構造を有するポリカーボネート樹脂は耐熱性に優れるものの色相および耐候性が十分ではなく、直接太陽光線の当たる屋外用途や照明用途、表示素子基板用途に用いた場合に色相が悪化する問題があった。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】

特公平 6 - 4 1 1 6 2 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 2 - 1 4 6 9 5 1 号公報

【特許文献 3】

特開平 4-292661 号公報

【特許文献 4】

特開平 9-263694 号公報

【特許文献 5】

特開平 7-301702 号公報

【特許文献 6】

特開平 11-174424 号公報

【特許文献 7】

特開平 8-134198 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、芳香族ポリカーボネート樹脂の優れた透明性、機械物性を保持しつつ太陽光線が直接当たる屋外用途や照明用途、液晶ディスプレイ用のフィルムとして使用する際に、色相の劣化の少ない光学部品を提供することにある。

【0009】

本発明者はこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、特定の二価フェノールを使用することにより得られた芳香族ポリカーボネート共重合体を主成分とする光学部品に特定の紫外線吸収剤が配合された溶液を含浸またはコーティングすることによって、ポリカーボネートの優れた透明性、機械物性を保持しつつ特定波長の光線による色相の劣化を防止することを見出し、本発明に到達した。

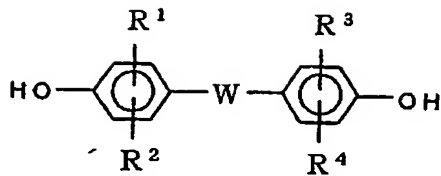
【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、全芳香族ジヒドロキシ成分の 5～95 モル%が 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95～5 モル%が下記一般式 [1]

【0011】

【化2】



[1]

【0012】

[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲンであり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基である。]

で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体を主成分とする基体の表面に紫外線吸収剤を含むポリマー層を積層した耐熱性、耐光性光学部品が提供される。

【0013】

コーティング用の紫外線吸収剤の溶液としては、有機溶剤可溶のポリマーを含んだ溶液であり、該ポリマー100部に対して紫外線吸収剤の使用量は0.5～40部、好ましくは5～30部である。成形部品をこれらの紫外線吸収剤溶液に従来公知の方法で浸漬、あるいは表面コーティングすることによって、本願発明の耐熱性、耐光性光学部品が得られる。

【0014】

また、積層された紫外線吸収剤を含むポリマー層の厚みは1.0 μm～50 μm、好ましくは2.0 μm～20 μmである。

【0015】

本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤が使用される。

【0016】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'

ー (3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ-3' , 5' - ジ-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ-5' - tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-5' - メチル-2' - ヒドロキシフェニル) - 5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス (4 - (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) - 6 - (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール) 、2 - (2' - ヒドロキシ-3' , 5' - ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル) - 2H-ベンゾトリアゾール、2 - (3' , 5' - ジ-tert-アミル-2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2 - (2-ヒドロキシ-3 - (4-メトキシ- α -クミル) - 5-tert-ブチルフェニル) - 2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0017】

なかでも2 - (2' - ヒドロキシ-5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ-3' - (3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ-3' , 5' - ジ-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ-5' - tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-5' - メチル-2' - ヒドロキシフェニル) - 5-クロロベンゾトリアゾールが好ましく、更に2 - (2' - ヒドロキシ-5' - tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0018】

トリアジン系の紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系の例えば商品名チヌビン400 (チバスペシャルティークेमカル社製) が好ましい。

【0019】

ベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤としては、2-メチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2 - (1-又は2-ナフチル) - 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2 - (4-ビフェニル) - 3, 1-

ベンゾオキサジン-4-オン、2, 2'-ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2, 6又は1, 5-ナフタレン)ビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1, 3, 5-トリス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゼンなどが挙げられるが、中でも2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)が好ましい。

【0020】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられ、なかでも2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンが好ましい。これらの紫外線吸収剤は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

【0021】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、9, 9'-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが全芳香族ジヒドロキシ成分の5~95モル%、好ましくは10~95モル%、さらに好ましくは30~85モル%である。5モル%未満の場合、本発明の目的である耐熱用材料として不満足な性質となり好ましくない。

【0022】

前記9, 9'-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンは、その10gをエタノール50mlに溶解した溶液を光路長30mmで測定したb値が好ましくは6.0以下、より好ましくは5.5以下であり、さらに好ましくは5.0以下である。b値が上記範囲内であれば、得られるポリカーボネート共重合体から形成されるフィルムは色相および耐候性に優れ、また、フィルム強度が高く、延伸フィルム特性が良好となり好ましい。

【0023】

通常、この 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンは o-クレゾールとフルオレノンの反応によって得られる。前記特定の b 値を有する 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンは、特定の処理を行い不純物を除去することによって得ることができる。具体的には、o-クレゾールとフルオレノンの反応後に、未反応の o-クレゾールを留去した後、残さをアルコール系、ケトン系またはベンゼン誘導体系の溶媒に溶解し、これに活性白土または活性炭を加えてろ過後、ろ液から結晶化した生成物をろ過して精製された 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンを得ることができる。除去される不純物としては、2, 4'-ジヒドロキシ体、2, 2'-ジヒドロキシ体および構造不明の不純物等である。かかる精製に用いるアルコール系の溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール、ケトン系の溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等の低級脂肪族ケトン類およびこれらの混合物が好ましく、ベンゼン誘導体系の溶媒としてはトルエン、キシレン、ベンゼンおよびこれらの混合物が好ましい。溶媒の使用量はフルオレン化合物が十分に溶解する量であれば足り、通常フルオレン化合物に対して 2~10 倍量程度である。活性白土としては市販されている粉末状または粒状のシリカーアルミナを主成分とするものが用いられる。また、活性炭としては市販されている粉末状または粒状のものが用いられる。

【0024】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において用いられる上記一般式[1]で示される他のジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン (ビスフェノール E)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン (ビスフェノール C)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキササン (ビスフェノール Z)

、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(ビスフェノールM)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサンなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールMが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

【0025】

芳香族ポリカーボネート共重合体はそのポリマーを塩化メチレンに溶解した溶液での20℃における比粘度が0.2~1.2の範囲が好ましく、0.25~1.0の範囲がより好ましく、0.27~0.80の範囲がさらに好ましい。比粘度が上記範囲内であれば成形品、殊にフィルムの強度が十分強く、熔融粘度および溶液粘度が適当で、取り扱いが容易であり好ましい。

【0026】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

【0027】

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃であり、反応時間は数分~5時間である。

【0028】

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱し

ながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点などにより異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。

【0029】

また、反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0030】

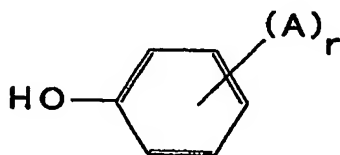
本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート共重合体は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

【0031】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0032】

【化3】



[式中、Aは水素原子、炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である。]

【0033】

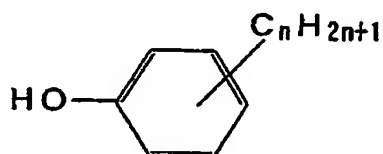
前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0034】

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の溶融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ～ [I-h] で表される。

【0035】

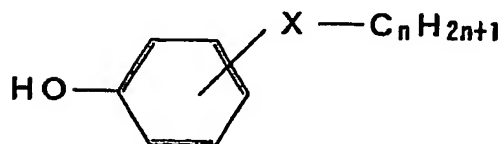
【化4】



[I-a]

【0036】

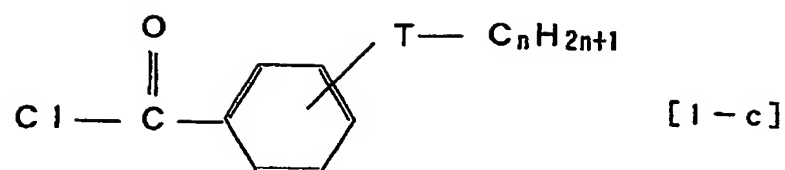
【化5】



[I-b]

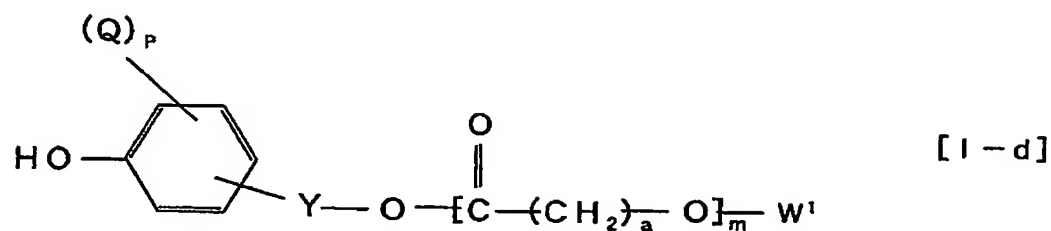
【0037】

【化6】



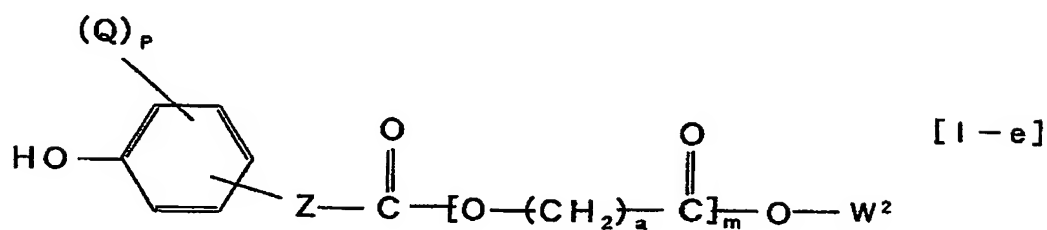
【0038】

【化7】



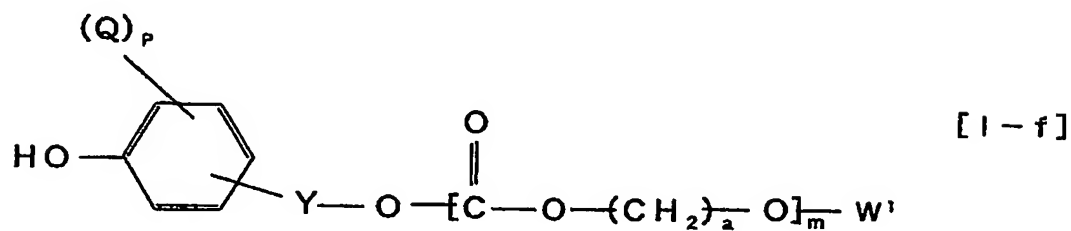
【0039】

【化8】



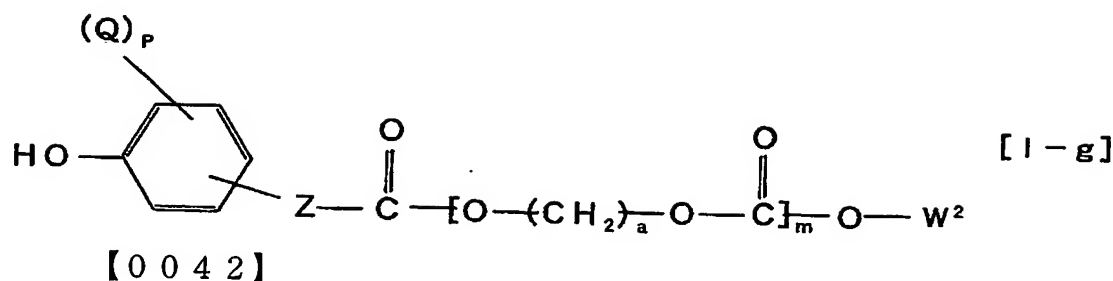
【0040】

【化9】

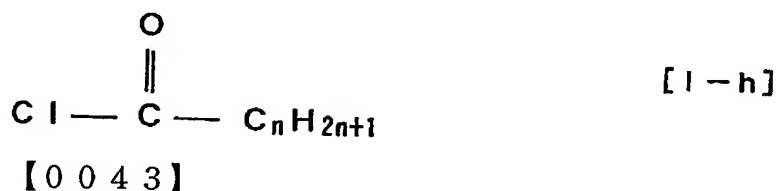


【0041】

【化10】



【化11】



〔前記一般式〔I-a〕～〔I-h〕中、Xは $-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-$ である、ここでRは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10～50の整数を示す。

Qはハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0～4の整数を示し、Yは炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 W^1 は水素原子、 $-\text{CO}-\text{R}^{17}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{18}$ または R^{19} である、ここで R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

aは4～20、好ましくは5～10の整数を示し、mは1～100、好ましくは3～60、特に好ましくは4～50の整数を示し、Zは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 W^2 は水素原子、炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。〕

【0044】

これらのうち好ましいのは、[I-a] および [I-b] の置換フェノール類である。この [I-a] の置換フェノール類としては、n が 10 ~ 30、特に 10 ~ 26 のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。

【0045】

また、[I-b] の置換フェノール類としては X が $-R-CO-O-$ であり、R が単結合である化合物が適当であり、n が 10 ~ 30、特に 10 ~ 26 のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0046】

前記一般式 [I-a] ~ [I-g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p 位または o 位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

【0047】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート共重合体の全末端に対して少なくとも 5 モル%、好ましくは少なくとも 10 モル% 末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは 2 種以上混合して使用してもよい。

【0048】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが、全芳香族ヒドロキシ成分の 60 モル% 以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式 [I-a] ~ [I-g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

【0049】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。また少量の3官能化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0050】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、そのガラス転移点が160℃以上が好ましく、180℃以上がより好ましく、200℃以上がさらに好ましい。

【0051】

本発明では、ブルーイング剤を用いてもよく、かかるブルーイング剤としては、例えばバイエル（株）製のマクロレックスバイオレット、三菱化学（株）製のダイアレジンバイオレット、ダイアレジンブルー、サンド（株）製のテラゾールブルー等が挙げられ、最も好適なものとしてマクロレックスバイオレットが挙げられる。これらのブルーイング剤は好ましくは0.1～3ppm、より好ましくは0.3～1.5ppm、最も好ましくは0.3～1.2ppmの濃度で芳香族ポリカーボネート樹脂中に配合される。

【0052】

本発明において、前記芳香族ポリカーボネート共重合体に必要に応じて、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.0001～0.05重量%が好ましく、0.0005～0.02重量%がより好ましく、0.001～0.01重量%が特に好ましい。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

【0053】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式

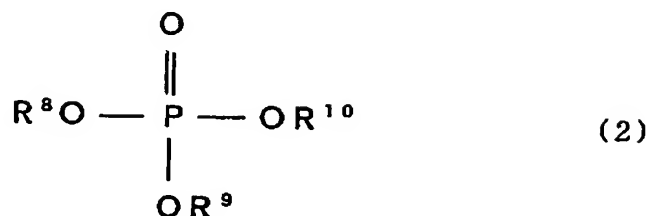
【0054】

【化12】



【0055】

【化13】



【0056】

【化14】



【0057】

【化15】



【0058】

〔式中、R⁵～R¹⁶は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデ

シルなどの炭素数 1～20 のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数 6～15 のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数 7～18 のアラルキル基を表し、また 1 つの化合物中に 2 つのアルキル基が存在する場合は、その 2 つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。]よりなる群から選択された少なくとも 1 種のリン化合物である。

【0059】

上記 (1) 式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ビス (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0060】

上記 (2) 式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記 (5) 式で示されるリン化合物としては、テトラキス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) -4, 4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記 (6) 式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。

【0061】

これらのリン化合物のなかで、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス (

2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) -4, 4-ジフェニレンホスホナイトが好ましく使用される。

【0062】

本発明のポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス [3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、N, N-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、3, 9-ビス {1, 1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル} -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲はポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%である。

【0063】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

【0064】

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1~20の一価または多価アルコールと炭素原子数10~30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸と

の部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ペヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

【0065】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.01～2重量%が好ましく、0.015～0.5重量%がより好ましく、0.02～0.2重量%がさらに好ましい。配合量がこの範囲内であれば離型性に優れ、また離型剤がマイグレートし金属表面に付着することもなく好ましい。

【0066】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、さらに着色剤、帯電防止剤、滑剤、充填剤などの添加剤や他のポリカーボネート樹脂、他の熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

【0067】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から成形品を得る方法としては、射出成形、押し出し成形、ブロー成形等が用いられ、フィルムやシートを製造する方法としては、厚みの均一性に優れ、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スクラッチ等の光学欠点の生じない方法が好ましく、例えば溶剤キャスト法、溶融押出し法、カレンダー法等が挙げられる。

【0068】

かかる方法により製造された成形品は各種グレーディング用途、自動車ランプレンズ、ランプカバー、光学レンズ、OHPシート、銘板、表示灯等に用いられる。またかかる方法により製造されたフィルムはフラットパネルディスプレイ基板用途としてプラセル基板や位相差フィルムとして好適に用いられる。プラセル基板は未延伸で用いるが位相差フィルムとして用いるためには、最適な複屈折特性

を有するよう少なくとも一軸方向に延伸配向して位相差フィルムにする。

【0069】

一軸延伸方法としてはテンター法による横一軸延伸、ロール間による縦一軸延伸、ロール間圧延法等の任意の方法を用いることができる。延伸温度は用いる樹脂のガラス転移温度を T_g として、 $T_g - 50^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $T_g - 30^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以下がより好ましい。かかる範囲の温度で延伸することにより、ポリマー分子の運動が凍結されることなく均一配向が容易になり好ましく、また、ポリマーの分子運動が適度であり、延伸による配向の緩和が起り難く、所望した配向度が得られ易く配向抑制が容易になり好ましい。

【0070】

また、延伸倍率は目的とするフィルムのリターデーションの大きさに応じて適宜選択すればよい。この値は、延伸温度、膜厚にも依存する。一般に厚膜では延伸倍率は小さくともよく、薄膜では大きくとる必要が有る。STN型液晶ディスプレイに用いる位相差板のリターデーションの値は、一般には $400 \sim 650 \text{ nm}$ の範囲が用いられる。更にリターデーションの振れ幅は 10% 以下が好ましく、 5% 以下が特に好ましい。リターデーションの振れ幅が大きくなりすぎると色補償の偏差が生じ、色むらになりやすい。

【0071】

位相差フィルムはバリアー層およびインジウム、酸化スズをターゲットとした液晶用透明電極を形成した後、偏向板に積層して複合偏向板として好ましく用いられる。この複合偏向板は、通常の偏向板の光学軸と位相差フィルムの光学軸を $40 \sim 50$ 度の範囲で単層または複層張り合わせるにより形成できる。この複合偏向板は耐熱耐久性に優れ、リターデーションの経時変化が少ない等の優れた特徴を有する。

【0072】

また、延伸フィルム特性の一つにフィルム面内方向の屈折率 n_x と n_y の平均値と厚み方向の屈折率 n_z の差の絶対値とフィルム厚み t (nm) の積で規定される K 値 $= |(n_x + n_y) / 2 - n_z| \times t$ があり、 K 値が大きくなると液晶表示素子として用いた場合に表示が浮いて見える等視野角が狭くなるため、この値は

120 nm以下に押さえるのが好ましい。

【0073】

また、液晶セルの片面または両面に偏向板を配置した液晶表示パネルは、視面側の偏向板と液晶セルの間に前記位相差フィルムを配することにより、液晶の複屈折による着色を解消した白黒表示の液晶表示パネルを形成することができ、更に白黒表示用液晶パネルにカラーマスクを被せRGBの3色を発色させることによりフルカラーの液晶表示パネルを形成することができる。

【0074】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から形成されたフィルムは、フィルム強度に優れ、耐熱性、色相も良好であり、例えばかかる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を塩化メチレン、ジオキソラン、トルエン、ジオキサン等の有機溶媒に溶解し、キャストイングフィルムを成形して、このフィルムの両面にガスバリアー膜、耐溶剤膜を付れたり、透明導電膜や偏光板と共に液晶基板用フィルム（プラセル基板）または位相差フィルム等の液晶ディスプレイ用フィルムとして好適に用いられ、具体的には、ポケベル、携帯電話、ハンディーターミナル、種々の表示素子等に有利に使用することができる。また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、特にフィルム強度に優れ、延伸フィルム特性が優れているため、位相差フィルム、液晶基板用フィルムなどのフィルムの厚さをより薄くすることができる利点がある。

【0075】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から形成されたフィルムは、400Wの高圧水銀灯を720時間照射後の420 nmの分光光線透過率が好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上である。かかるフィルムは長時間、紫外線および可視光線に曝されても変色が極めて少なく、屋外で用いる用途、特に液晶表示素子基板用途に好適に使用される。

【0076】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。実施例中の部は重量部であり、%は重量%である。なお、評価は下記の方法によった。

(1) 比粘度: ポリマー 0.7 g を塩化メチレン 100 ml に溶解し 20℃ の温度で測定した。

(2) ガラス転移点 (T_g): デュポン社製 910 型 DSC により測定した。

(3) モノマー溶液の b 値: 試料 10 g を 50 ml のエタノールに溶解し光路長 30 mm の試料管にて日本電色 (株) 色差計 300 A を用いて測定した。

(4) 全光線透過率: ASTM D-1003 に準拠して日本電色 (株) MDH-300 A を用いて測定した。

(5) 成形片の b 値: 成形片を日本電色 (株) 色差計 SE 2000 を用いて測定した。

【0077】

[実施例 1]

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 24623 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 4153 部を入れ、エタノール溶液での b 値が 3.0 の 9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン (以下 “ビスクレゾールフルオレン” と略称することがある) 1936.9 部、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (以下 “ビスフェノール A” と略称することがある) 2726 部およびハイドロサルファイト 8 部を溶解した後、塩化メチレン 18188 部を加えた後攪拌下 15~25℃ でホスゲン 1994 部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 102.5 部を塩化メチレン 330 部に溶解した溶液および 48% 水酸化ナトリウム水溶液 692.1 部を加え、乳化後、トリエチルアミン 5.8 部を加えて 28~33℃ で 1 時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、塩化メチレン相を濃縮、脱水してポリカーボネート濃度が 20% の溶液を得た。この溶液から溶媒を除去して得たポリカーボネートはビスクレゾールフルオレンとビスフェノール A との構成単位の比がモル比で 30:70 であった (ポリマー収率 97%)。またこのポリマーの比粘度は 0.337、T_g は 190℃ であった。

【0078】

このポリマー100部に、トリス (2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイト0.05部、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート0.01部、ペンタエリスリトール テトラステアレート0.03部加えて、ベント付き押出機にてペレット化した後、JSW (株) 製N-20C射出成形機を用いて60mm×40mm×2mmの成形片に射出成形した。

【0079】

この成形片をメチルメタアクリレート (MMA) /エチルメタアクリレート (EMA) /ヒドロキシエチルメタアクリレート (HEMA) 30/55/15モル比のアクリル系共重合体10部および2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール4部をMIBK/2-ブタノール溶液に溶解し、イソホロンジイソシアネート1.43部、モノブチルチントリス (2-エチルヘキサノエート) 0.002部を添加して調製した下塗り塗料組成物に浸漬して、25℃で20分静置後130℃で1時間熱硬化して膜厚4.5μmのアンダーコートを施した。次いでその上にシリカ系のハードコート層4.0μmをトップコートした。このものをスガ試験機 (株) 製サンシャインフェードメータ (60W/m²、63℃、50%RH) を用いて80時間耐光テスト前後の色相 (b値) を測定した。結果を表1に示す。

【0080】

[実施例2]

実施例1の紫外線吸収剤をチバスペシャルティー (株) 製チヌビン400とした以外は実施例1と同様にして試験片を得、同様に耐光テストした結果を表1に示す。

【0081】

[実施例3]

実施例1で得られたポリカーボネート共重合体10部に紫外線吸収剤として2, 2'-*p*-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン) を2.5部を加えシクロヘキサノン100部に溶解した溶液を、実施例1で射出成形した成形片にディップコートし、50μm厚みのコート層を作製した。このものを実

実施例 1 と同様にして耐光テストした結果を表 1 に示す。

【0082】

[実施例 4]

実施例 3 の紫外線吸収剤をチバスペシャルティー（株）製の紫外線吸収剤チヌビン 326 を 3 部とした以外は実施例 3 と同様にして耐光テストをした結果を表 1 に示す。

【0083】

[実施例 5]

実施例 1 と同様の装置にイオン交換水 35315 部、48%水酸化ナトリウム 3920 部を入れ、 α 、 α' -ビス（4-ヒドロキシフェニル）-m-ジイソプロピルベンゼン（ビスフェノール M と略称）3545.5 部、ビスクレゾールフルオレン 2583 部およびハイドロサルファイト 14 部を溶解した後、塩化メチレン 12775 部を加え、攪拌下 15~20℃でホスゲン 1946 部を 45 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 108.5 部と 48%水酸化ナトリウム水溶液 710.5 部を加え乳化後、トリエチルアミン 4.55 部を加えて、28~33℃で 1 時間攪拌して反応を終了した。このものを実施例 1 と同様にして処理してビスフェノール M とビスクレゾールフルオレン構成単位のモル比が 60:40 であるポリマーを得た（収率 98%）。このものの比粘度は 0.250、T_g は 146℃であった。次いでこのものを実施例 1 と同様にして射出成形した後、実施例 1 と同様にして紫外線吸収剤をコーティングし、評価した結果を表 1 に示す。

【0084】

[比較例 1]

実施例 1 で得られたポリカーボネート射出成形片をコーティングしないまま実施例 1 と同様の方法で耐光テストをした結果を表 1 に示す。

【0085】

[比較例 2]

実施例 5 で得られたポリカーボネート射出成形片をコーティングしないまま実施例 1 と同様の方法で耐光テストをした結果を表 1 に示す。

【0086】

【表1】

| | サンプル | 紫外線吸収剤 | サンシャイン照射前 | 80時間照射後 |
|-------|------|--------|-----------|---------|
| | | | b 値 | b 値 |
| 実施例 1 | I | A | 1. 3 | 1. 3 |
| 実施例 2 | I | B | 1. 2 | 1. 3 |
| 実施例 3 | I | C | 1. 2 | 1. 3 |
| 実施例 4 | I | D | 1. 2 | 1. 3 |
| 実施例 5 | II | A | 2. 1 | 2. 3 |
| 比較例 1 | I | なし | 1. 1 | 6. 9 |
| 比較例 2 | II | なし | 2. 1 | 13. 5 |

サンプル I : ビスフェノール A / BCF (70/30) 共重合 PC

サンプル II : ビスフェノール M / BCF (60/40) 共重合 PC

紫外線吸収剤:

A : 2- (2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール

B : チヌビン 400

C : 2, 2'-p-フェニレンビス (3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)

D : チヌビン 326

【0087】

これらの結果から、紫外線吸収剤の塗布が耐光性向上に極めて有効であることを示している。

【0088】

【発明の効果】

本発明の耐熱性、耐光性光学部品は、紫外線照射後の色相劣化が抑制され、透明性、耐熱性が良好であり、屋外用途に好適に用いられ、ランプシェード、ランプカバー、自動車用ランプレンズ材料、各種レンズ材料、液晶ディスプレイ用フィルム材料等の光学材料として好適に用いられる。

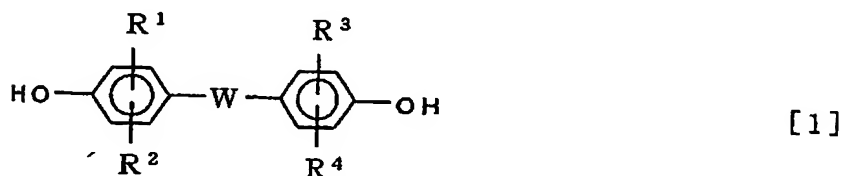
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 芳香族ポリカーボネート樹脂の優れた透明性、機械物性を保持しつつ太陽光線が直接当たる屋外用途や液晶ディスプレイ用のフィルムとして使用する際に、色相の劣化の少ない耐熱性、耐光性光学部品を提供する。

【解決手段】 全芳香族ジヒドロキシ成分の 5～95 モル%が 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95～5 モル%が下記一般式 [1]

【化 1】



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1～20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO 又は COO 基である。]

で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体を主成分とする基体の表面に紫外線吸収剤を含むポリマー層を積層した耐熱性、耐光性光学部品。

【選択図】 なし

特願 2003-111270

出願人履歴情報

識別番号

[000215888]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

住 所
氏 名

東京都港区西新橋1丁目6番21号
帝人化成株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

1995年 6月19日

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
帝人化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.